

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-262688

(43)Date of publication of application : 11.10.1996

(51)Int.Cl.

G03F 1/08  
H01L 21/027

(21)Application number : 07-091401

(71)Applicant : ULVAC SEIMAKU KK  
MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 24.03.1995

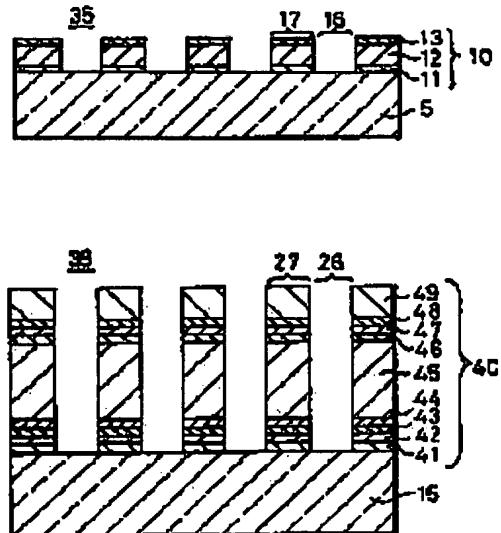
(72)Inventor : ISAO AKIHIKO  
KAWADA SUSUMU  
HAYASHI ATSUSHI  
YOSHIOKA NOBUYUKI  
MAEDOKO KAZUYUKI

## (54) PHASE SHIFT PHOTOMASK BLANKS, PHASE SHIFT PHOTOMASK, AND THEIR MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a phase shift mask which satisfies optical characteristics and chemical resistance, has high pattern precision, and develops no pattern crack.

**CONSTITUTION:** When phase shift films 10, 40 for shifting the phase of exposure light are formed, phase shift photomask blanks are formed with about the thickness directional center being set to a composition having a slow side etching speed S when the films are formed with a single composition, so that the difference in the side etching quantity differed in the thickness direction of the phase shift films 10, 40 is minimized, and when phase shift photomasks 35, 39 are formed by dry etching, the side surfaces of shifter parts 7, 17 are raised almost vertically from transparent bases 5, 15. The regulation of adding ratio of NO gas at sputtering suffices for the use of a molybdenum silicide oxide nitride film as the phase shift film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3397933

[Date of registration] 14.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-262688

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl.\*

G 0 3 F 1/08  
H 0 1 L 21/027

識別記号

府内整理番号

F I

G 0 3 F 1/08  
H 0 1 L 21/30

技術表示箇所

A  
5 0 2 P  
5 2 8

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全11頁)

(21)出願番号 特願平7-91401

(22)出願日 平成7年(1995)3月24日

(71)出願人 000101710

アルパック成膜株式会社  
埼玉県秩父市大字寺尾2804番地

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 ▲いさお▼昭彦

埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルパック成膜株式会社内

(72)発明者 川田 前

埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルパック成膜株式会社内

(74)代理人 弁理士 石島 茂男

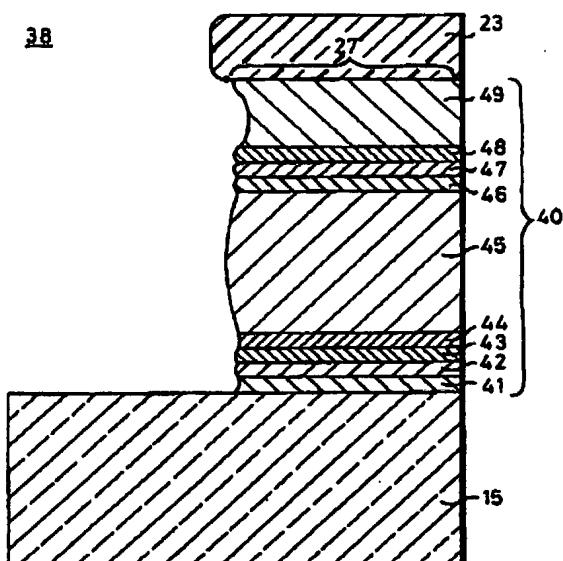
最終頁に続く

(54)【発明の名称】位相シフトフォトマスクブランクス、位相シフトフォトマスク、及びそれらの製造方法。

(57)【要約】

【目的】光学的特性と耐薬品性を満足させ、パターン精度がよく、パターン欠けが生じない位相シフトフォトマスクを提供することにある。

【構成】露光光の位相をシフトさせる位相シフト膜10、40を成膜する際、厚みの中央付近を、単一の組成で成膜したときにサイドエッチング速度Sが遅い組成にして位相シフトフォトマスクブランクス31、37を作り、前記位相シフト膜10、40の厚み方向で異なるサイドエッチング量の差を小さくし、ドライエッチングにより位相シフトフォトマスク35、39を作る際、シフター部7、17の側面を透明基板5、15から略垂直に立ち上げる。この位相シフト膜としてモリブデンシリサイド酸化窒化膜を用いる場合にはスペッタリングの際のNOガス添加割合を調節すればよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に露光光の位相をシフトさせる位相シフト膜を成膜して位相シフトフォトマスクブランクスを製造する位相シフトフォトマスクブランクス製造方法であって、

前記位相シフト膜の成膜の際、該位相シフト膜の厚みの中央付近を、単一の組成で成膜したときにサイドエッチング速度が遅い組成とし、

パターンニングされたフォトレジスト膜で前記位相シフト膜をマスクしてドライエッチングするときの、前記位相シフト膜の厚み方向で異なるサイドエッチング量の差を小さくしたことを特徴とする位相シフトフォトマスクブランクス製造方法。

【請求項2】 前記位相シフト膜の成膜に、一酸化窒素ガスが添加されたスペッタリングガスでモリブデンシリサイドターゲットをスペッタして、モリブデンシリサイド酸化窒化膜を堆積させる工程を含み、前記スペッタリングガスに添加する一酸化窒素ガスの割合を調節して前記位相シフト膜の組成を制御することを特徴とする請求項1記載の位相シフトフォトマスクブランクス製造方法。

【請求項3】 前記位相シフト膜を200℃以上の温度に加熱する熱処理を行うことを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスクブランクス製造方法。

【請求項4】 透明基板と、該透明基板上に成膜され、露光光の位相をシフトさせる位相シフト膜とを有する位相シフトフォトマスクブランクスであって、前記位相シフト膜は、厚みの中央付近が、単一の組成で成膜されたときにサイドエッチング速度が遅い組成で構成され、

パターンニングされたフォトレジスト膜で前記位相シフト膜をマスクしてドライエッチングするときの、前記位相シフト膜の厚み方向で異なるサイドエッチング量の差が小さくなるようにされたことを特徴とする位相シフトフォトマスクブランクス。

【請求項5】 前記位相シフト膜は、スペッタリングガスでモリブデンシリサイドターゲットがスペッタされて成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜を有し、前記スペッタリングガスに添加する一酸化窒素ガスの割合が調節され、前記位相シフト膜の組成が制御されていることを特徴とする請求項4記載の位相シフトフォトマスクブランクス。

【請求項6】 前記位相シフト膜は200℃以上の温度に加熱する熱処理が行われたことを特徴とする請求項4又は請求項5のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスクブランクス。

【請求項7】 パターンニングされたフォトレジスト膜で、請求項4乃至請求項6のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスクブランクスの位相シフト膜をマスクし

てドライエッチングし、前記位相シフト膜を除去した部分で開口部を形成し、前記位相シフト膜を残した部分でシフター部を形成して、被転写基板上に転写すべき所望の回路パターンを形成することを特徴とする位相シフトフォトマスク製造方法。

【請求項8】 請求項4乃至請求項6のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスクブランクスの位相シフト膜が、パターンニングされたフォトレジスト膜をマスクとしたドライエッチング処理が施され、前記位相シフト膜が残された部分から成るシフター部と、前記位相シフト膜が除去された部分から成る開口部とで、被転写基板上に転写すべき所望の回路パターンが形成されたことを特徴とする位相シフトフォトマスク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は投影露光装置に使用される位相シフトフォトマスクブランクスと位相シフトフォトマスク、及びそれらの製造方法にかかり、特に、厚み方向で組成が変化する位相シフト膜が成膜された位相シフトフォトマスクブランクスと位相シフトフォトマスク、及びそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の位相シフトフォトマスクの製造は、図7(a)に示すように、石英から成る透明基板103の表面に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜から成る位相シフト層104を成膜し、図7(b)に示すように、更にその位相シフト層104上に、組成の異なるモリブデンシリサイド酸化窒化膜で保護層105を積み重ねて位相シフト膜100を形成して位相シフトフォトマスクブランクス101を製造しており、次いで、この位相シフト膜100の所望部分をドライエッチングにより除去して、図7(c)に示すように、該位相シフト膜100を残した部分でシフター部107を形成し、該位相シフト膜100を除去して前記透明基板103表面を露出させた部分で開口部106を形成し、前記シフター部107と前記開口部106とで所望の回路パターンを形成し、位相シフトフォトマスク102を製造している。

【0003】 一般に、前記位相シフト膜の特性としては、精度の高い回路パターンを得るために、露光光に使用される短波長(例えば248nm)において、光透過率が充分高いことが求められ、同時に欠陥検査を行う必要から、欠陥検査波長(例えば488nm)においては光透過率が充分に低いことが求められている。

【0004】 更に、実際に位相シフトフォトマスクを製造する過程で行われる露光作業では、薬品による位相シフトフォトマスクの洗浄が行われるため、前記保護層105には、耐薬品性に優れている特性と、該位相シフト膜100全体として所望の位相角が得られるように、前記位相シフト層104の位相角を調節できる特性との両方が求められている。

【0005】このような位相シフトフォトマスク102を使用してフォトリソグラフィーを行う際には、図8(a)に示すように、該位相シフトフォトマスク102の裏面から露光光110を照射し、前記シフター部107と前記開口部106とを透過した露光光の光強度の差によって、該位相シフトフォトマスク102に形成された回路パターンを半導体ウェハー等の被転写基板に転写することが行われている。

【0006】そして、前記開口部106を透過した光の位相と前記シフター部107を透過した光の位相とが、図8(b)に示すように、 $\pi$ (rad)だけ異なるようにしておけば、前記半導体ウェハ表面に到達する露光光は、前\*

$$\phi = 2\pi \cdot (n_1 - n_0) \cdot d_1 / \lambda + 2\pi \cdot (n_2 - n_0) \cdot d_2 / \lambda \dots \quad (1)$$

により表せることが知られており、実際の露光作業に使用される露光光の波長 $\lambda$ において、位相シフト膜を構成する各層の膜厚 $d_1$ 、 $d_2$ は、前記位相シフト角 $\phi$ が $\pi$ になるような値に成膜されている。

【0009】このような位相シフト膜は、前記位相シフトフォトマスク102のように、2層膜で構成する他、3層以上の多層膜で構成することもあり、いずれの場合でも、フォトリソグラフィにおいて適正な露光光量を得るとともに、ウェハー上に塗布されたレジスト膜の現像後の膜厚を調節するために、位相シフト膜の透過率は4%～20%に設定されているのが普通である。

【0010】一方、位相シフト膜に要求される光学的特性を満足させ、同時に耐薬品性を満足させるためには、単一の組成の膜で構成することは困難であり、組成の異なった多層膜や厚み方向で組成が徐々に変化する薄膜を成膜して位相シフト膜を構成することが一般に行われている。

【0011】しかしながら、このような従来技術の多層膜や厚み方向で組成が徐々に変化する薄膜をドライエッチングによりパターンニングすると、パターン形状が不正確になったり、パターン欠けが生じて不良品が多発する等の問題があり、原因の解明とその対策が望まれていた。

### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術のもつ不都合を解決するもので、その目的は、位相シフトフォトマスクと位相シフトフォトマスクブランクスに要求される光学的特性と耐薬品性とを満足させながら、正確なパターン形状が得られ、パターン欠けが生じない位相シフトフォトマスク、及び位相シフトフォトマスクブランクスを提供することにある。

### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の発明方法は、透明基板上に露光光の位相をシフトさせる位相シフト膜を成膜して位相シフトフォトマスクブランクス製造方法であって、前記位相シフト膜の

\* 記開口部106と前記シフター部107の境界付近では、図8(c)のように、光強度がゼロになるので、微細で精度のよい回路パターンを転写することが可能となるものである。

【0007】ところで、このような位相シフトフォトマスク102の位相シフト角 $\phi$ (単位:ラジアン)は、媒質(通常の使用状態では空気)の屈折率を $n_0$ (空気では1)、露光光の波長を $\lambda$ とし、前記位相シフト層104と前記保護層105の膜厚をそれぞれ $d_1$ 、 $d_2$ とし、屈折率をそれぞれ $n_1$ 、 $n_2$ とすると、次式、

### 【0008】

成膜の際、該位相シフト膜の厚みの中央付近を、単一の組成で成膜したときにサイドエッチング速度が遅い組成とし、パターンニングされたフォトレジスト膜で前記位相シフト膜をマスクしてドライエッチングするときの、前記位相シフト膜の厚み方向で異なるサイドエッチング量の差を小さくしたことを特徴とし、

【0014】請求項2記載の発明方法は、請求項1記載の位相シフトフォトマスクブランクス製造方法であって、前記位相シフト膜の成膜を、一酸化窒素ガスが添加されたスペッタリングガスでモリブデンシリサイドターゲットをスペッタして、モリブデンシリサイド酸化窒化膜を堆積させる工程を含み、前記スペッタリングガスに添加する一酸化窒素ガスの割合を調節して前記位相シフト膜の組成を制御することを特徴とし、

【0015】請求項3記載の発明方法は、請求項1又は請求項2のいずれか1項記載の位相シフトフォトマスクブランクス製造方法であって、前記位相シフト膜を200℃以上の温度に加熱する熱処理を行うことを特徴とする。

【0016】請求項4記載の発明装置は、透明基板と、該透明基板上に成膜され、露光光の位相をシフトさせる位相シフト膜とを有する位相シフトフォトマスクブランクスであって、前記位相シフト膜は、厚みの中央付近が、単一の組成で成膜されたときにサイドエッチング速度が遅い組成で構成され、パターンニングされたフォトレジスト膜で前記位相シフト膜をマスクしてドライエッチングするときの、前記位相シフト膜の厚み方向で異なるサイドエッチング量の差が小さくなるようにされたことを特徴とし、

【0017】請求項5記載の発明装置は、請求項4記載の位相シフトフォトマスクブランクスであって、前記位相シフト膜は、スペッタリングガスでモリブデンシリサイドターゲットがスペッタされて成膜されたモリブデンシリサイド酸化窒化膜を有し、前記スペッタリングガスに添加する一酸化窒素ガスの割合が調節され、前記位相シフト膜の組成が制御されていることを特徴とし、

【0018】請求項6記載の発明装置は、請求項4又は

請求項 5 のいずれか 1 項記載の位相シフトフォトマスク ブランクスであって、前記位相シフト膜は 200 ℃以上の温度に加熱する熱処理が行われたことを特徴とする。

【0019】また、請求項 7 記載の発明方法は、請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の位相シフトフォトマスクブランクスを用いた位相シフトフォトマスク製造方法であって、パターンニングされたフォトレジスト膜で前記位相シフトフォトマスクブランクスの位相シフト膜をマスクしてドライエッティングし、前記位相シフト膜を除去した部分で開口部を形成し、前記位相シフト膜を残した部分でシフター部を形成して、被転写基板上に転写すべき所望の回路パターンを形成することを特徴とし、

【0020】請求項 8 記載の発明装置は、位相シフトフォトマスクであって、請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の位相シフトフォトマスクブランクスの位相シフト膜が、パターンニングされたフォトレジスト膜をマスクとしたドライエッティング処理が施され、前記位相シフト膜が残された部分から成るシフター部と、前記位相シフト膜が除去された部分から成る開口部とで、被転写基板上に転写すべき所望の回路パターンが形成されたことを特徴とする。

#### 【0021】

【作用】従来技術の位相シフト膜で発生するパターン不良や欠け等が発生する原因を調査したところ、前記位相シフト膜 100 をドライエッティングして前記シフター部 107 を作る際、図 9 に示すように、該シフター部 107 の厚み中央付近が凹んでしまっており、その側面が前記透明基板 103 と垂直になっていないことを見出した。

【0022】このような凹みは前記位相シフト膜の厚み方向におけるサイドエッティング量に差があることに起因し、シフター部の端部においては光透過率の制御性が悪くなり、またシフター部の形状が不正確でパターン形状も不正確になり、しかもオーバーハング部分は欠けやすいため、パターン欠けが発生し、不良品が多発する原因となっていることがわかった。

【0023】このような現象は、多層膜を構成したときの各層のサイドエッティング速度が、各層を一層だけ成膜したときのサイドエッティング速度と必ずしも等しくならないものの、多層膜を構成したときの各層の単独のサイドエッティング速度の差を反映することに起因すると考えられる。

【0024】この現象を解消するためには、位相シフト膜の底面付近と表面付近とに対し、厚み中央付近を、单一の組成で成膜したときにサイドエッティング速度が遅い組成にしておけば、その位相シフト膜全体としての厚み方向のサイドエッティング量の差が小さくなり、シフター部側面を透明基板から略垂直に立ち上がるようになることになる。

【0025】その組成は、表面付近と底面付近とから中央付近に近づくにつれ、徐々に単層膜のときにサイドエッティング速度が遅い組成に変化するようにしてもよいが、前記位相シフト膜を 3 層以上の多層膜で構成する場合には、各層を、その位相シフト膜の底面付近、及び表面付近から厚み中央付近に近づくに従って、前記サイドエッティング速度が遅い組成となるようにすればよい。

【0026】特に、前記位相シフト膜を、NOガス(一酸化窒素ガス)が添加されたスパッタリングガスでモリブデンシリサイドターゲットをスパッタして成膜したモリブデンシリサイド酸化窒化膜で構成する場合には、前記NOガスの添加割合を調節することで、各層のサイドエッティング速度を制御することができる。

【0027】これを具体的な実験データによって説明すると、位相シフト膜を成膜する装置に、モリブデンシリサイド ( $Mo : Si = 1 : 2$ ) ターゲットが配置された DC マグネットロンスパッタリング装置を用い、流量 1.2 8 ~ 1.7 6 SCCM の Ar ガスに、添加割合が次第に大きくなるように、添加する NO ガスの流量を 2 ~ 1.0 SCCM の範囲で 1 SCCM きざみに変えた 9 種類のスパッタリングガスを使用し、9 種類の組成の単層のモリブデンシリサイド酸化窒化膜を成膜した。

【0028】次いで、光学的特性を含む位相シフトフォトマスクの諸特性が安定するように、大気雰囲気下で 350 ℃、3 時間の熱処理を行った後、各組成のモリブデンシリサイド酸化窒化膜をパターンニングされたレジスト膜をマスクとして、平行平板型の RF イオンエッティング装置を使用し、反応ガス (CF<sub>4</sub> ガスと O<sub>2</sub> ガスとが流量比 1.00 SCCM 対 5 SCCM の割合で混合されたガス) を 50 Pa (0.375 Torr) まで導入して、RF 電力 1.00 W (電力密度 0.11 W/cm<sup>2</sup>) のエッティング条件で、膜厚に応じて 2 分 40 秒間 ~ 11 分間のドライエッティングを行い、サイドエッティング量を測定し、サイドエッティング速度を求めた。

【0029】モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜時に添加した NO ガス流量 G と、サイドエッティング速度 S との関係を、前記 NO ガス流量 G (SCCM) を横軸、前記サイドエッティング速度 S (nm/m in) を縦軸にとって、図 5 のグラフに示す。

【0030】このグラフから分かるように、前記 NO ガス流量 G が 2 SCCM 程度から 10 SCCM 程度迄は、NO ガス流量が増え、添加割合が大きくなると、前記サイドエッティング速度 S は遅くなる。

【0031】なお、CF<sub>4</sub> ガスの代わりに C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub> ガスなどのフッ素系のガスを用いても、CF<sub>4</sub> ガスと同様の傾向が見られた。また、基板に平行な方向に 1 ~ 1.60 kGauss の回転磁界を印加しても、磁場を印加しないときと同様の傾向が見られた。

【0032】この図 5 のグラフにより、NO ガスの添加割合を変えると单一の組成で成膜したときのサイドエッ

チング速度を制御できることが分かる。

【0033】前記位相シフト成膜後の熱処理は、大気雰囲気やN<sub>2</sub>ガス、Arガス等の不活性ガス雰囲気中において200℃～450℃の温度範囲で、0.5時間～24時間加熱した場合でも、前記NOガス流量Gと前記サイドエッティング速度Sとの関係は、前記第5図のグラフと同様の傾向が見られた。

#### 【0034】

【実施例】本発明の第1の実施例を説明する。図6を参照し、202はDCマグネットロンスパッタリング装置であり、真空槽206を有している。該真空槽206内部には、マグネット208を有するマグネットロンカソード209が設けられており、該マグネットロンカソード209上には、モリブデン(Mo)とシリコン(Si)とが、略1:2の割合で結合したモリブデンシリサイドターゲット207が配置されている。

【0035】前記真空槽206内で、前記モリブデンシリサイドターゲット207から所定距離だけ離れた位置にはグラウンド電位におかれたアノード210が配置されており、該アノード210上に設けられた図示しない基板ホルダーに、厚さ2.3mm、一边の長さ127mmの正方形の石英から成る透明基板501を保持させて、該透明基板501表面が前記ターゲット207と面するように配置した。

【0036】前記基板ホルダーには、図示しない回転軸\*

表1. 第1の実施例の位相シフト膜の成膜条件

	Arガス 流量 (SCCM)	NOガス 流量 (SCCM)	NOガス 体積百分率(%)	スパンタ 圧力 (mTorr)	スパンタ 電圧 (V)	スパンタ 電流 (I)	成膜時間	膜厚 (nm)
第1層膜	128	3.6	2.7	2.7	430	1.0	7分30秒	27.9
第2層膜	176	7.7	4.2	3.9	455	1.0	16分20秒	67.9
第3層膜	128	3.6	2.7	2.7	430	1.0	7分30秒	27.9

【0040】なお、前記第1層膜と前記第3層の膜厚から求めた成膜速度は約3.7nm/minであり、小さい値であるが、前記各層は、前記基板ホルダーを回転させながら成膜したからであり、これを静止成膜速度に換算した場合には、5.5.7nm/minとなる。また、前記第2層膜の膜厚から求めた成膜速度は4.1nmであるが、静止成膜速度に換算すると62.0nm/minとなる。

【0041】上記第1層膜、第2層膜、及び第3層膜から成る位相シフト膜が成膜された透明基板を前記DCマグネットロンスパッタリング装置202から取り出し、クリーンオーブンにて、大気雰囲気下、350℃で3時間加熱する熱処理を行い、図1(a)に示す位相シフトフォトマスクブランクス31を得た。5は前記透明基板であ

\*が設けられ、該回転軸を回転させるモーターにより回転運動可能に構成されており、成膜される薄膜の膜厚分布を均一化できるようにされて、最大で一辺150mmの基板を前記回転軸を中心とする円周方向に14枚搭載することができるよう構成されている。

【0037】前記真空槽206にはガス導入管213と排気管212とが設けられており、該排気管212に接続された図示しない真空ポンプを起動して前記真空槽206内を高真空中にした後、前記基板ホルダーを毎分

10 2回転の回転速度で回転させると共に前記透明基板501を加熱して、前記ガス導入管213により、図示しないガスボンベから流量128SCCMのArガスと流量3.6SCCMのNOガスとを導入し(NOガスの体積百分率は2.7%)、前記ターゲット207に電圧を印加して、ArガスにNOガスが添加されたスパッタリングガスで、前記ターゲット207のスパッタリングを開始した。

【0038】7分30秒間スパッタリングを継続し、位相シフト膜の第1層膜を成膜した後、成膜条件を変えて第2層膜を成膜し、最後に、前記第1層膜の成膜条件と同じ成膜条件で第3層膜を成膜した。各層の成膜条件と膜厚とを表1に示す。

#### 【0039】

#### 【表1】

り、その上に、第1層膜11、第2層膜12、第3層膜13がこの順で成膜され、位相シフト膜10が構成されている。

40 【0042】この位相シフトフォトマスクブランクス31表面に、フォトレジスト21を塗布し、図1(b)に示す位相シフトフォトマスクブランクス32を作った後、露光、現像を行って、同図(c)に示すような、パターンニングされたフォトレジスト膜22が表面に設けられた位相シフトフォトマスクブランクス33を得た。このフォトレジスト膜22のパターンは、実際の位相シフトフォトマスクを作る際には半導体基板上に転写すべきパターンを形成するが、ここでは観察のしやすさから、線幅a<sub>1</sub>、線間隔a<sub>2</sub>がそれぞれ4μmに構成されたラインアンドスペースのパターンを形成した。

【0043】次いで、この位相シフトフォトマスクブランクス33を、1辺30cmの正方形の電極を有する平行平板型のRFイオンエッティング装置内に搬入し、該電極との距離が60mmになるように平行に配置し、CF<sub>4</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスとが流量比100SCCM対5SCCMの割合で混合された反応ガスを導入し、作動圧力50Pa(0.375Torr)、RF電力100W(電力密度0.11W/cm<sup>2</sup>)のエッティング条件で、前記パターンニングされたフォトレジスト膜22をマスクとして、5分45秒のエッティング時間だけドライエッティングを行った。

【0044】ドライエッティング終了後、同図(d)に示すような位相シフトフォトマスク34が前記RFイオンエッティング装置から取り出された。該位相シフトフォトマスク34の、前記第1層膜11～第3層膜13で構成された前記位相シフト膜10には、前記ドライエッティングにより除去されて形成された開口部16と、前記位相シフト膜10が残されて形成されたシフター部17とにより、前記ラインアンドスペースと同じパターンがつくりられている。

【0045】この位相シフトフォトマスク34を観察したところ、前記シフター部17の側面は、図2に示すように、前記第1層膜11、前記第2層膜12、前記第3層膜13の各層のサイドエッティング量は略等しく、前記シフター部17の側面に段差ではなく、なめらかになっており、前記透明基板5からほぼ垂直に立ち上がっていった。

【0046】該位相シフトフォトマスク34をレジスト剥離装置で処理し、表面に残った前記レジスト22を剥\*

$$L = n - i \cdot k$$

と表現できる。

【0050】この場合、V層(V箇の層)から成る位相シフト膜の光学定数L<sub>v</sub>は、

$$L_v = n_v - i_v \cdot k_v$$

で表せる。

【0051】ここで、媒質の屈折率をn<sub>0</sub>、測定光の波長をλ、各層jの膜厚をd<sub>j</sub>とすると、そのV層から成る位相シフト膜の位相シフト角φ<sub>v</sub>は、次の(12)式から求められる。

【0052】

【数1】

$$\phi_v = \sum_{j=1}^v 2\pi \cdot (n_j - n_0) \cdot d_j / \lambda \quad \dots(12)$$

【0053】なお、該V層から成る位相シフト膜の全体の膜厚d<sub>v</sub>は、次の(13)式から求められる。

【0054】

【数2】

$$d_v = \sum_{j=1}^v d_j \quad \dots(13)$$

【0055】前記表1の値を上記(12)、(13)式に代入して、波長248nmにおける前記位相シフト膜10

\*離すると、図1(e)に示す位相シフトフォトマスク35が得られた。前記位相シフトフォトマスク35のシフター部17の光透過率Tを測定したところ、測定波長248nmでは4.9%、測定波長488nmでは27%の値であった。

【0047】次に、前記位相シフトフォトマスク35の耐薬品性試験を次の手順で行った。

① 100℃の濃硫酸に1時間浸漬する。

② 10vol%の酸性洗剤水溶液(ここでは和光純薬(株)

10 製NCW酸性洗剤を使用した。)に、室温で1時間浸漬する。

③ 0.5wt%のアンモニア水に室温で1時間浸漬する。

④ 100℃の濃硫酸と過酸化水素水の混合液に1時間浸漬する。

⑤ 100℃の濃硫酸と硝酸の混合液に1時間浸漬する。

【0048】前記①～⑤の処理を経た後、前記シフター部17の光透過率Tを再度測定したが、測定波長が240nm～546nmの範囲では、耐薬品性試験前の前記光透過率Tと比べ、0.1%未満の変化しかなく、実使用上問題がない値であった。このように耐薬品性が良好なのは、前記位相シフト膜10の表面となる前記第3層膜を成膜した際のNO<sub>2</sub>ガス添加割合が小さいからである。

【0049】ところで、一般に、薄膜の光学定数Lは、屈折率n、消衰係数kから、虚数単位をiとして、

$$\dots(10)$$

30※フト膜の、各層jの光学定数L<sub>j</sub>は、その各層jの屈折率n<sub>j</sub>、消衰係数k<sub>j</sub>から、次式、

$$\dots(11)$$

の位相シフト角φと膜厚d<sub>j</sub>とを算出したところ、それぞれ、186.6°、123.3nmであった。

【0056】また、後述の表2から、波長248nmと波長488nmにおける前記位相シフト膜10の透過率Tを計算したところ、それぞれ4.70%、26.44%となり、実測値に近かった。

【0057】次に、本発明の第2の実施例を説明する。40 まず、多層膜で構成される位相シフト膜の前記光学定数Lを求めるために、前記DCマグネットロンスペッタリング装置202を用い、流量が3.6、4.0、5.0、6.0、及び7.7SCCMのNO<sub>2</sub>ガスを、この順で添加割合が増加するように、128～176SCCMの流量のArガスに添加し、合計5種類の異なる添加割合のスペッタリングガスで、モリブデンシリサイドターゲットをスペッタして、石英の透明基板上に単一の組成のモリブデンシリサイド酸化窒化膜の単層膜を成膜し、各単層膜の屈折率nと消衰係数kを測定した。その結果を次の表2に示す。

【0058】

\* \* 【表2】  
表2. 内挿計算に使用したNOガス流量と光学定数の値

NOガス 流量 (SCCM)	波長248 nm		波長488 nm	
	屈折率 n	消衰係 数 k	屈折率 n	消衰係 数 k
3.6	2.180	0.5879	2.238	0.4653
4.0	1.855	0.6285	2.043	0.4434
5.0	1.978	0.5528	2.355	0.3447
6.0	1.799	0.3687	2.008	0.2012
7.7	1.868	0.3385	1.972	0.1964

【0059】次に、前記DCマグネットロンスパッタリング装置202を用い、図3(a)に示すように、石英基板から成る透明基板15上に、第1層膜41～第9層膜49をこの順で成膜して位相シフト膜40を形成し、クリーンオーブンにて350℃、3時間の熱処理を行い、位相シフトフォトマスクプランクス37を得た。

【0060】このときのスパッタリング条件は、スパッタ圧力3～4mTorr、スパッタ電圧430～455V、スパッタ電流1.0Aであり、前記第1層膜41から第5層膜45まで、順次NOガスの添加割合を増やし、NOガス体積百分率の値が2.7%から4.2%まで増加※

表3. 第2の実施例の位相シフト膜の成膜条件、及び光学定数

	NOガス 流量 (SCCM)	NOガス 体積百 分率(%)	膜厚 (nm)	波長248 nm		波長488 nm	
				屈折率 n	消衰係 数 k	屈折率 n	消衰係 数 k
第1層膜	3.6	增加 ↓ 4.2 ↑ 增加	5.57	2.180	0.5879	2.238	0.4653
第2層膜	4.6		5.57	1.942	0.5748	2.264	0.3733
第3層膜	5.6		6.14	1.885	0.4571	2.174	0.2701
第4層膜	6.65		6.14	1.860	0.3419	1.976	0.1969
第5層膜	7.7		63.5	1.868	0.3385	1.972	0.1964
第6層膜	6.65		6.14	1.860	0.3419	1.976	0.1969
第7層膜	5.6		6.14	1.885	0.4571	2.174	0.2701
第8層膜	4.6		5.57	1.942	0.5748	2.264	0.3733
第9層膜	3.6		24.1	2.180	0.5879	2.238	0.4653

【0064】なお、第1層膜41と第9層膜49、第2層膜42と第8層膜48、第3層膜43と第7層膜47、第4層膜44と第6層膜46の成膜条件と同じにしたため、同じ組成の薄膜が成膜され、膜厚、光学定数も同じ値となっている。

【0065】各層を成膜したときは前記基板を回転させたため、膜厚から求めた堆積速度は3.7~4.2 nm/m inの範囲になっているが、これを静止成膜速度に換算した場合には、堆積速度は5.6~6.3 nm/m inになる。

【0066】次に、この位相シフトフォトマスクブランクス37にパターンニングされたフォトレジスト膜を設けた後、前記第1の実施例と同じ平行平板型のRFイオンエッティング装置を使用し、エッティング時間を6分間とした他は前記第1の実施例と同じエッティング条件にてドライエッティングを行ったところ、図4に示すように、パターンニングされたフォトレジスト膜23の下にシフター部27が残された位相シフトフォトマスク38が得られた。

【0067】前記シフター部27側面を観察したところ、前記第1層膜41から前記第9層膜49の各層のサイドエッティング量がほぼ等しく、その表面の段差は小さく、なめらかになっており、前記透明基板15から略垂直に立ち上がっていた。

【0068】この位相シフトフォトマスク38表面に残された前記フォトレジスト膜23を剥離すると、図3(b)に示すような、前記シフター部27と、その間に位置する開口部26とで回路パターンが形成された位相シフトフォトマスク39が得られた。

【0069】波長248 nm、488 nmにおける前記位相シフトフォトマスクブランクス37、及び前記位相シフトフォトマスク39の前記シフター部27の光透過率Tは、実測値でそれぞれ4.8%、28%であり、前記表3から求めた計算値でそれぞれ4.62%、28.48%であり、実測値と計算値とはよく一致した。

【0070】また、前記(12)、(13)式を使用して、波長248 nm、488 nmにおける位相シフト角φと膜厚dを求めたところ、それぞれ179.8°、130.9 nmと算出され、実測値に近かった。

【0071】また、前記位相シフトフォトマスクブランクス37に対して、前記第1の実施例で行ったのと同様に、前記①~⑥の手順で耐薬品性試験を行い透過率Tを測定した。その結果、波長240 nm~546 nmの範囲における光透過率Tの変化は、耐薬品性試験前後で0.1%未満であり、実使用上問題がない値であった。

【0072】なお、前記各実施例では、前記位相シフト膜10、40の成膜後、350°C、3時間の熱処理を行ったが、その熱処理に替え、250°C、1時間の熱処理を施した位相シフトフォトマスクブランクスについても前記①~⑥の手順で耐薬品性の試験を行ったが、波長2

40 nm~546 nmの範囲における光透過率Tの変化は、耐薬品性試験前後でやはり0.1%未満であり、十分使用に耐えるものであった。

【0073】また、前記各実施例では位相シフト膜をスペッタリングで成膜する際に、Arガスに3.6~7.7 SCCMのNOガス(体積百分率で2.7~4.2%)を添加したが、本発明はそれに限定されるものではなく、例えば図5に示した範囲の流量とする等、種々の添加割合にすることが可能であるが、いずれの添加割合でも耐薬品性の面からは、位相シフト膜の表面層は、NOガスの添加割合を小さくして成膜することが望ましい。

【0074】更に、前記各実施例はArガスにNOガスを添加したが、その組合せに限定されるものではなく、Ne(ネオン)ガス、Kr(クリプトン)ガス、Xe(キセノン)ガス、あるいはこれらの混合ガスにNOガスを添加することも可能である。

【0075】更にまた、前記第1の実施例と第2の実施例では、モリブデンシリサイド酸化窒化膜から成る3層の多層膜と9層の多層膜であったが、4層~8層、さらには10層以上の多層膜でもよいし、組成が連続的に変化する位相シフト膜を使用することも可能である。また、本発明の位相シフト膜はモリブデンシリサイド酸化窒化膜に限定されるものではなく、Cr膜、Mo膜、Ta膜、Nb膜、W膜、Hf膜、CrSi膜、Mo·Si膜、Ta·Si膜、Nb·Si膜、W·Si膜、Hf·Si膜、これらの酸化膜、窒化膜、炭化膜、酸化窒化膜、酸化窒化炭化膜であってもよく、それらのうちの1種類の薄膜を用いて位相シフト膜を構成してもよいし、2種類以上の薄膜を適宜選択して多層膜で位相シフト膜を構成してもよい。

【0076】また、RFマグネットロンスペッタリング装置を使用して本発明の位相シフトフォトマスクを作成した場合でも、前記各実施例で得られた位相シフトフォトマスクのように、サイドエッティング量を位相シフト膜の厚み方向で均一にできることが確認されているので、成膜に用いるスペッタリング装置はDCマグネットロンスペッタリング装置に限定されるものではなく、他の方式のスペッタリング装置や、更には他の原理の成膜装置であっても本発明の位相シフトフォトマスクを製造することは可能である。

【0077】なお、上記実施例における光学的特性の測定は、KrFエキシマーレーザーを使用して露光作業を行うことを念頭に置いて、そのレーザーの露光波長248 nmで測定したが、本発明の位相シフトフォトマスクに使用できる露光光はその波長に限定されるものではなく、i線露光等、短波長露光に広く適用できることは言うまでもない。

【0078】

【発明の効果】光学的特性と耐薬品性とを満足させながら、正確なパターン形状の位相シフトフォトマスクが得

られる。

【0079】パターン精度が良く、パターン欠けが生じないため、歩留まりが高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(e)：本発明の第1の実施例の位相シフトフォトマスクの製造手順を説明するための工程図

【図2】図1(e)の位相シフトフォトマスクの断面形状を観察した図

【図3】(a)、(b)：本発明の第2の実施例の位相シフトフォトマスクの製造手順を説明するための工程図

【図4】その位相シフトフォトマスクの製造途中の断面を観察した図

【図5】NOガス添加量とサイドエッチング速度の関係を示すグラフ

【図6】本発明に用いることができる成膜装置の一例\*

\* のDCマグネットロンスパッタリング装置の概略図

【図7】(a)～(c)：従来技術の位相シフトフォトマスクの製造手順を説明するための工程図

【図8】(a)～(c)：位相シフトフォトマスクを用いて行う露光方法を説明するための図

【図9】従来技術の位相シフトフォトマスクの製造途中の断面を観察した図

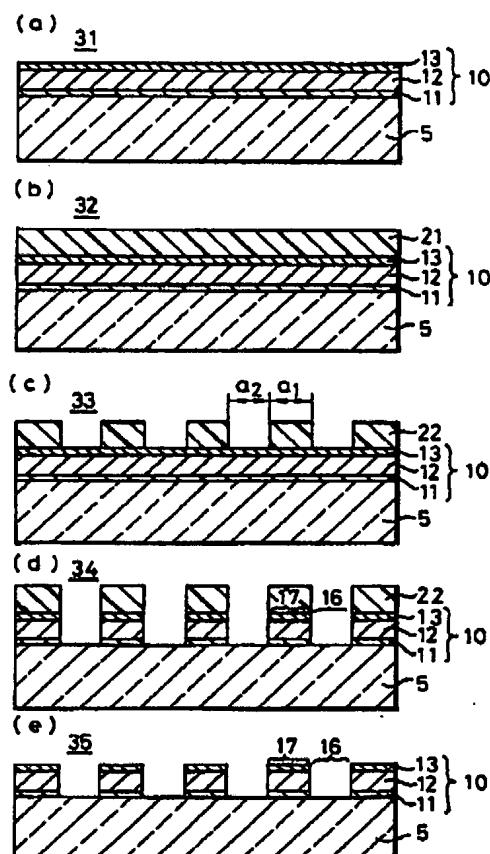
【符号の説明】

5、15……透明基板 6、16……開口部 7、  
17……シフター部

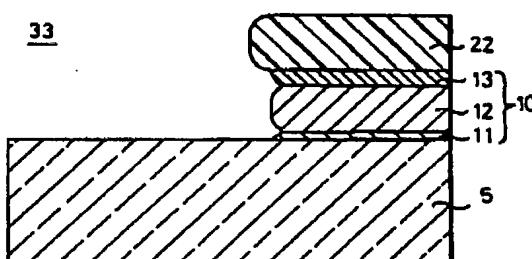
10 10、40……位相シフト膜 31、37……位相  
シフトフォトマスクブランクス 35、39……位相  
シフトフォトマスク

207……モリブデンシリサイドターゲット S……  
サイドエッチング速度

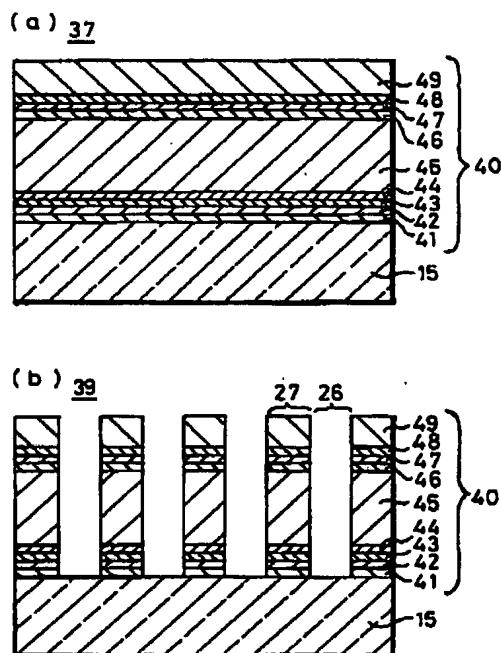
【図1】



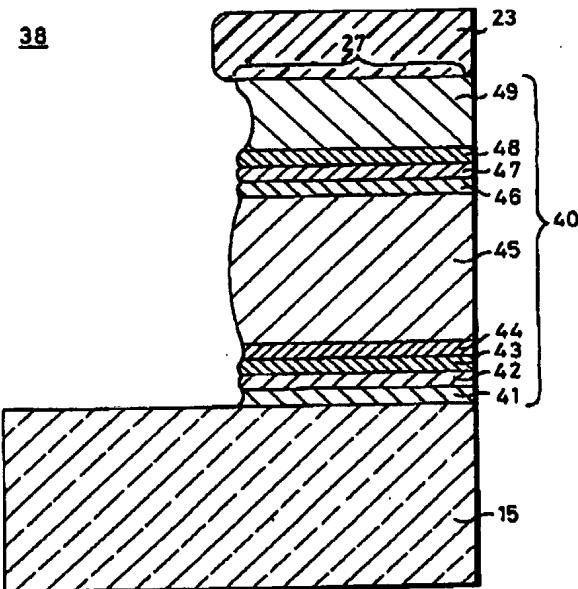
【図2】



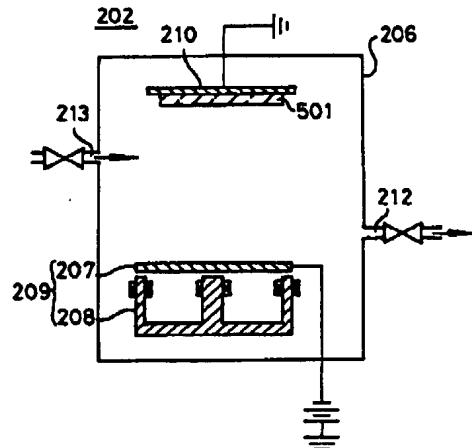
【図3】



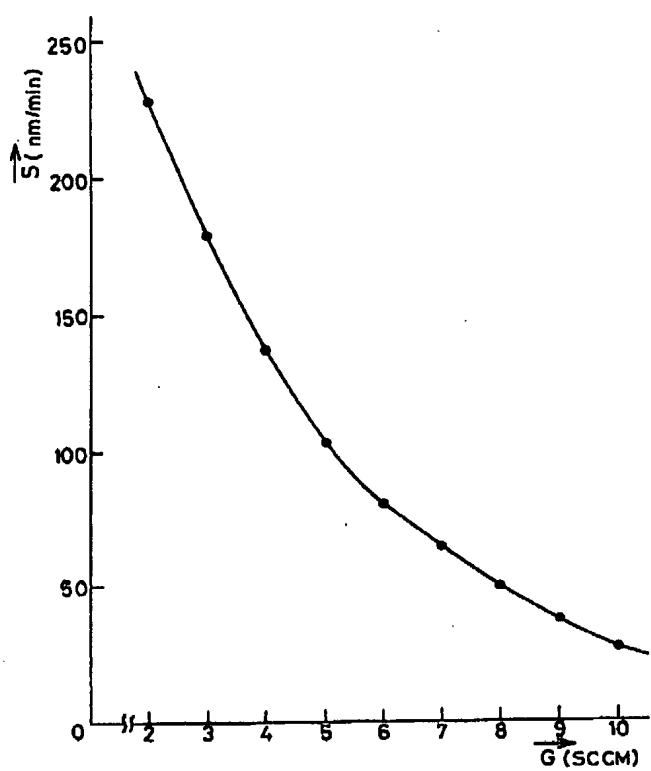
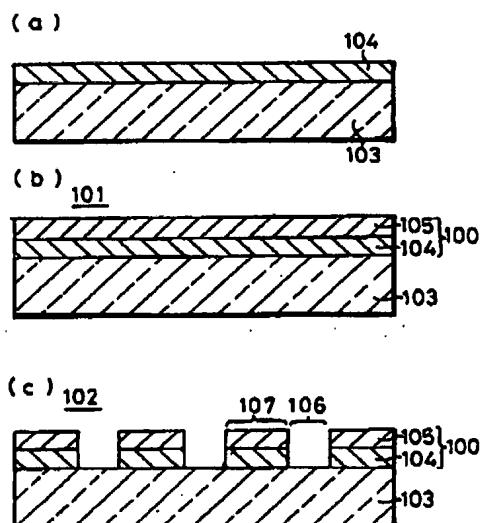
【図4】



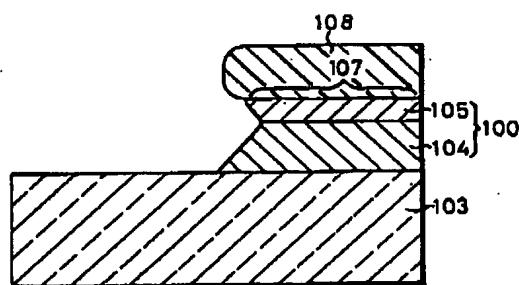
【図6】



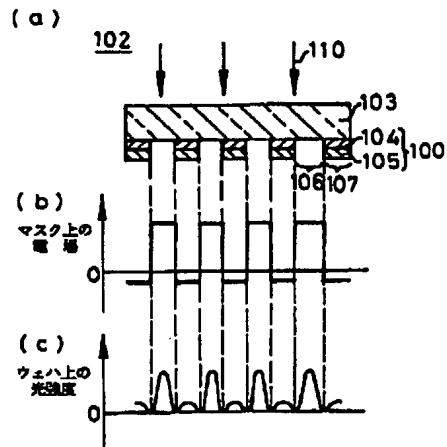
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(72) 発明者 林 厚  
埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルバッ  
ク成膜株式会社内

(72) 発明者 吉岡 信行  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機  
株式会社北伊丹製作所内

(72) 発明者 前床 和行  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機  
株式会社北伊丹製作所内